

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA TONALIDADE DE MATERIAIS CERÂMICOS TRADICIONAIS. PARTE-III: EFEITO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS

R.P.S. Dutra¹, P.A.S. de Araújo², U.U. Gomes¹, R.M. Nascimento^{1,4},
C.A. Paskocimas^{1,4}, L.R.A. Pontes³

1- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário - s/n. CEP. 59072-970 - Natal -RN
E-mail: rpsd@ccet.ufrn.br

2- Curso de Graduação em Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário - s/n. CEP. 59072-970 - Natal -RN

3- Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal da Paraíba - Campus Universitário - s/n. CEP. 58059-900 - João Pessoa - PB

4- Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário - s/n. CEP. 59072-970. CP. 1524 - Natal - RN

RESUMO

As argilas são minerais de natureza e origem muito variáveis, constituídas pelos minerais acessórios e pelos minerais de argila, também denominados de argilominerais, com destaque para os grupos das caulinitas, das illitas, das montmorilonitas e das cloritas. Os minerais acessórios, às vezes chamados de minerais complementares, são materiais que se destacam por possuir uma maior granulometria, formas mais arredondadas e maior estabilidade térmica que os minerais de argila. Os principais minerais acessórios são os feldspatos, a sílica, os carbonatos, os compostos de ferro e titânio, tendo as argilas diferentes quantidades e constituição desses minerais. Uma das características dos materiais argilosos é a cor e a tonalidade de queima, os quais podem ser divididos em dois grandes grupos: os produtos de queima branca e os produtos de queima vermelha. O fato de uma matéria-prima apresentar coloração branca ou vermelha após queimada, deve-se unicamente da presença ou não de óxidos corantes, principalmente, ferro e titânio. Entretanto, a tonalidade é influenciada por fatores relacionados tanto as matérias-primas como ao processo de fabricação. Neste trabalho, foi feito um estudo da influência da composição química de algumas argilas na cor e na tonalidade dos produtos cerâmicos, visto que, estas, são propriedades importantes e que podem ser fator relevante da qualidade de determinado produto. Para isso, treze argilas foram analisadas por fluorescência de raios-X e comparadas com a tonalidade após queima do produto, como também algumas propriedades físico-mecânicas. Os resultados indicam a predominância da cor vermelha para os materiais com teores elevados de óxidos de ferro e titânio, e tonalidades variáveis dependendo da quantidade desses óxidos e o tipo de argilominerais presente. Este trabalho vai de encontro com a idéia, vigente principalmente entre os fabricantes de cerâmicas estruturais, de que as matérias-primas que queimam com coloração vermelha mais intensa resultam em produtos com melhores propriedades físicas e mecânicas.

PALAVRAS-CHAVE: argilas, composição química, cor e tonalidade.

1. INTRODUÇÃO

As argilas são minerais de natureza e origem muito variáveis, constituídas pelos minerais acessórios e pelos minerais de argila, também denominados de argilominerais. Estes são os principais responsáveis pela grande variação nas propriedades devido à composição química, mineralógica e morfológica dos diferentes grupos desses minerais, com destaque para os grupos das caulinitas, das ilitas, das montmorilonitas e das cloritas. Os minerais acessórios, às vezes chamados de minerais complementares, são materiais que se destacam por possuir uma maior granulometria, forma mais arredondada e maior estabilidade térmica que os minerais de argila, sendo fundamental sua presença na argila. Os principais minerais acessórios são: os feldspatos, a sílica, os carbonatos, os compostos de ferro e titânio, tendo as argilas diferentes quantidades e constituição desses minerais.

A cor de queima dos materiais cerâmicos tradicionais é uma das propriedades empregadas para classificar um produto. Atendendo a essa propriedade, os produtos cerâmicos tradicionais podem ser divididos em dois grandes grupos: os produtos de queima branca e os produtos de queima vermelha (Dutra et al., 2004).

O fato de uma matéria-prima apresentar coloração branca ou vermelha após queimada, deve-se unicamente a presença ou não de óxidos corantes, principalmente, ferro e titânio, ou seja, dependendo da quantidade desses óxidos corantes a cor vermelha se torna mais intensa, o que é desejável para os produtos que não possuem revestimento, como, por exemplo, tijolos e telhas. Algumas vezes, é requerida uma queima clara, mesmo para materiais aparentes. Já para materiais que recebem um acabamento superficial, caso das cerâmicas de revestimento e porcelana de mesa é exigido uma queima branca proporcionando cores mais intensas do vitrificado com menor consumo de pigmento (Dutra et al., 2004).

De uma maneira geral, a cor de queima dos materiais cerâmicos de base argilosa depende basicamente de três fatores: (i) natureza e quantidade de compostos corantes; (ii) presença de sais solúveis e (iii) condições de processo (Barba et al., 1997).

O componente corante mais importante nas matérias-primas argilosas é o ferro. Este elemento pode estar presente de diferentes formas: integrado na estrutura cristalina dos minerais de argila, feldspatos, etc., formando diferentes compostos de ferro, em compostos a base de ácidos húmicos ou sob a forma de ferro metálico (Barba et al., 1997).

A Tabela I contém os principais compostos de ferro, presentes nas argilas e em outras matérias-primas cerâmicas, relacionados com a cor de queima resultante da sua presença.

Tabela I: Minerais de ferro mais comuns.

Espécie Mineral	Cor de queima
Limonita	de amarelo a marrom
Goetita	de amarelo a pardo escuro
Lepidocrita	Laranja
Hematita	Vermelho
Magnetita	Preto
Pirita	Amarelado
Siderita	de amarelo a marrom

Em geral, todos os composto de ferro (Tabela I) de transformam em hematita quando a argila é queimada em uma atmosfera oxidante em temperaturas superiores aos 200 °C - 400 °C, predominando a cor vermelha, dependendo do conteúdo de ferro. Nas tepeaturas de queima entre 1100 °C - 1150 °C a hematita tende a dissorciar-se liberando O₂ e formando FeO e Fe₃O₄, ambos de cor preta (Barba et al., 1997).

De acordo com Santos (1989) nem sempre há proporcionalidade entre a cor de queima e a quantidade de óxidos de ferro indicados pela análise química. Isto ocorre devido as diferentes possibilidades de combinação dos compostos de ferro com outros componentes da argila, levando a formação fases vitreas. É o caso das argilas ricas em ilita, em que o ferro faz parte do reticulo cristalino dando origem a cores vermelhas de tonalidades vivas ou brilhantes. A mesma explicação foi relatada por Barba et al. (1997) enfatizando que nas temperaturas de 950 °C até 1050 °C a estrutura da ilita se desfaz completamente, liberando o ferro na forma de hematita, e provocando a formação de cores vermelhas mais intensas.

Na parte I deste trabalho Dutra et al. (2004) verificou a influência da temperatura de queima, sob uma determinada condição do processo de fabricação, na variação da tonalidade. Na parte II Dutra et al. (2005) verificou o efeito do teor de umidade da massa sobre a tonalidade, em uma condição de processo fixa. Dando continuidade aos trabalhos anteriores, este trabalho tem como objetivo principal analisar a variação da cor e da tonalidade devido a característica da matéria-prima. Da mesma forma, foram determinadas propriedades de secagem e de queima a fim de compará-las com a variação da tonalidade do produto final.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram obtidas de diversas indústrias de cerâmica vermelha do Rio Grande do Norte, num total de treze empresas. Estas amostras, identificadas de 1 até 13, foram coletadas, selecionadas e processadas conforme a seqüência abaixo:

(1) coleta aleatória dos materiais no pátio das indústrias; em diferentes locais foram coletas e colocadas em sacos plásticos, totalizando, aproximadamente, 15 Kg para cada amostra., e depois de homogeneizadas submetidas ao processo de quarteação;

(2) secagem natural por 48 h para retirada da umidade natural;

(3) destorroamento manual; utilizando-se almofariz e mão-de-gral;

(4) peneiramento em malha com abertura de 0,42 mm;

(5) preparação da amostra para análise por fluorescência de raios-X: as amostras submetidas aos ensaios para determinação da composição química foram peneiradas em malha com abertura de 0,074 mm, correspondendo à peneira ABNT nº200. O ensaio foi realizado no Centro de Tecnologia do Gás, Natal, RN, sob as condições e procedimento adotados pelo laboratório de Caracterização de Materiais;

(6) secagem em estufa elétrica com temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$;

(7) adição de 10 % de água: a fim de manter a umidade de conformação constante;

(8) prensagem uniaxial e de simples efeito sob pressão de 25 MPa. Foram conformados 05 corpos-de-prova (CPs), pesando 13 g cada um, em um molde metálico com seção interna de 6 cm x 2 cm;

(9) tratamento térmico: secagem em estufa elétrica com temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h. Após a secagem os corpos-de-prova foram medidos quanto as suas dimensões e massa, com um paquímetro (150 mm / 0,01 mm) e uma balança (2 Kg / 0,01 g), respectivamente, para determinação da retração linear de secagem, teor de umidade. A queima foi realizada em um forno elétrico, com uma atmosfera oxidante, temperatura final de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem patamar, com taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e resfriamento natural na taxa do forno;

(10) determinação das propriedades físicas e mecânicas dos corpos-de-prova sinterizados. Foram realizados ensaios de retração linear de queima (RLq), determinação da perda de massa (Pf), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA) e porosidade aparente (PA), de acordo com a norma ABNT NBR 8947, e de resistência mecânica (RM) sob flexão em três pontos. Os ensaios de RM foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios da Shimadzu;

(11) Procedeu-se ao registro fotográfico de todas as amostras ensaiadas, utilizando-se uma câmara fotográfica digital marca Sony, modelo P-32, com resolução de 3.2 MP. Procurando-se manter a mesma distância máquina-amostra e a mesma intensidade de luz.

3. RESULTADOS

A Tabela II apresenta os resultados da composição química, expressa na forma de óxidos, dos principais constituintes das matérias-primas estudadas.

Tabela II: Composições químicas, em forma de óxidos, das matérias-primas.

Amostras	Óxidos	% em peso								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	∑ O.F
1		42,79	28,81	12,85	1,05	2,16	4,01	1,53	5,14	12,84
2		46,91	46,90	1,98	1,25	0,51	0,49	0,97	0,36	2,33
3		42,89	28,81	14,19	1,60	2,26	2,25	1,67	5,08	11,26
4		52,25	25,86	7,19	0,71	3,41	1,59	2,07	5,10	12,17
5		44,33	26,99	11,27	0,91	3,24	3,19	2,56	5,36	14,35
6		46,45	28,72	11,10	1,18	2,30	2,25	2,36	4,50	11,41
7		49,81	27,19	8,09	1,19	2,82	1,99	2,47	5,24	12,52
8		50,85	27,85	6,94	0,75	2,61	1,32	1,84	6,12	11,89
9		52,68	27,12	5,17	0,71	2,76	1,31	1,78	6,88	12,73
10		61,59	26,88	4,17	0,62	0,65	0,82	1,22	2,74	5,43
11		42,00	27,99	14,48	1,80	2,50	3,84	1,96	3,92	12,22
12		40,97	30,41	12,71	1,00	1,91	3,03	1,99	5,86	12,79
13		46,30	50,39	0,72	-	0,09	-	0,52	1,68	2,29

Observou-se que o teor de sílica está contido entre 40% e 60%, podendo estar associado à presença de quartzo, caulinita e outros argilominerais, principalmente. A amostra n° 10 apresentou o teor de sílica mais elevado, podendo ser classificada com uma matéria-prima silicosa. O óxido de alumínio geralmente é associado à caulinita (Santos, 1989) e ainda a presença de feldspatos. As amostras n° 2 e n° 13 foram as que apresentaram maior quantidade de óxido de alumínio, podendo ser classificadas, segundo a ABNT, como um material aluminoso. Já o teor de óxido de ferro, tem efeito na alteração da cor da argila queimada e na redução da refratariedade. Argilas livres de óxidos de ferro, quando queimadas, resultam em um produto de cor branca, tornando-se amarelada com teores maiores que 1 %, intensificando com porcentagens maiores (Santos, 1989). O titânio, normalmente em forma de rutilo, anatase ou impurezas de outros minerais, apresenta-se em porcentagens inferiores a 2 %. Mesmo em pequenas quantidades o titânio pode ser um agente de variação de tonalidade. Os óxidos de cálcio e magnésio têm um efeito fundente moderado em temperaturas de queima abaixo de 1100°C. São geralmente provenientes da calcita, dolomita, gipsita. Por outro lado, o Na₂O e o K₂O têm um efeito fundente intenso abaixo de 1100°C. Estes óxidos estão geralmente presentes nos feldspatos.

A última coluna da Tabela II, designada de somatório de óxidos fundente (∑ O.F), foi feita a soma dos principais óxidos responsáveis por proporcionar fase vítrea aos materiais argilosos.

A fim de dividirmos as argilas estudadas por grupos em relação ao teor de Fe₂O₃, de Al₂O₃ e de O.F foi adotada a classificação apresentada na Tabela 3. Deste modo, fica convencionando que: (1) argila com teor de Fe₂O₃ inferior a 3 % deve ser considerada como uma argila com baixa quantidade desse óxido, e elevada para valores superior a 10 %. Argilas com teor de alumina superior a 39,8 % (valor superior ao da caulinita teórica) é considerada um material aluminoso. E, finalmente, teores maior de 10 % de óxidos fundentes, argilas com elevado grau de fusibilidade.

Tabela III: Variações do teor de óxido de ferro, de óxido de alumínio e somatório dos principais óxidos fundentes.

Classificação	ELEVADA	MÉDIA	BAIXA
Óxidos			
Teor de óxido de ferro	Fe ₂ O ₃ > 10 %	10 % < Fe ₂ O ₃ > 3 %	Fe ₂ O ₃ < 3 %
Teor de óxido de alumínio	Al ₂ O ₃ > 40 %	-	Al ₂ O ₃ < 40 %
Óxidos fundentes - O.F	O.F > 10 %	10 % < O.F > 6 %	O.F < 6 %

A Tabela IV elaborada a partir do teor do óxido de ferro, óxido de alumínio e o total de óxidos fundentes (Tabela II), relacionados a classificação da Tabelas III, indica que a maioria das argilas apresenta elevada quantidade de óxidos fundentes, elevada a moderada quantidade de óxido de ferro e baixa quantidade de óxido de alumínio.

Tabela IV: Classificação das argilas por teor de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e O.F.

Óxidos \ Classificação	ELEVADA	MODERADA	BAIXA
Teor de óxido de ferro	1,3,5,6,11 e 12	4,7,8,9 e 10	2 e 13
Teor de óxido de alumínio	2 e 13	-	1,3,4,5,6,7,8,9,10,11 e 12
Óxidos fundentes - O.F	1,3,4,5,6,7,8,9,11 e 12	10	2 e 13

A Figura 2 contém as fotografias dos materiais cerâmicos obtidos a partir das matérias-primas estudadas. A amostra nº 9 não pôde ser moldada devido à falta de plasticidade. Os resultados mostram uma correlação qualitativa entre cor de queima e o teor de óxido de ferro expresso na Tabela II. De acordo com a classificação adotada na Tabela IV, para teores de $Fe_2O_3 < 3\%$, pode-se obter produtos de coloração clara, conforme demonstram as amostras A2 e A13, o que está associado a menor quantidade dos óxidos fundentes e a elevada quantidade de Al_2O_3 . A amostra A10 apresentou uma cor creme-amarelada, o que está associado ao teor moderado de óxidos fundentes.

As amostras A1, A3 e A11 apresentaram as tonalidade vermelhas mais intensas, o que está associado a elevada quantidade de Fe_2O_3 ($A11 > A3 > A1$) e óxidos fundentes. A presença de illita pode ter contribuído para este resultado, visto que a presença deste argilomineral gera tonalidades de vermelho muito intensas. Entretanto, esta afirmação deve ser confirmada através de uma análise racional destas matérias-primas.

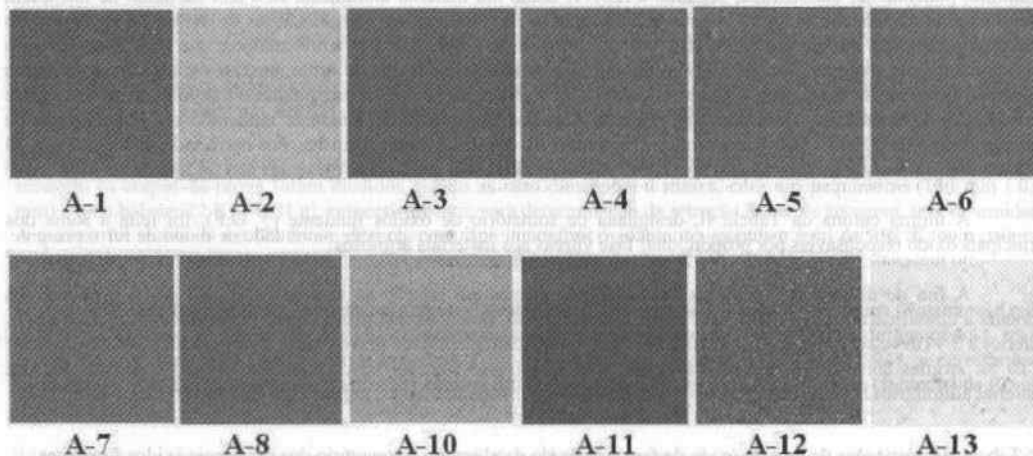


Figura 2: Fotografia dos materiais cerâmicos queimados na temperatura de 950 °C referentes as amostras estudadas.

A Tabela V contém os resultados da perda ao fogo (PF), de retração linear de queima (RLq), de absorção de água (AA), de porosidade aparente (PA), de massa específica aparente (MEA) e de tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF).

Tabela V: Propriedades físico-mecânicas das amostras estudadas.

Amostras	Propriedades	PF	RLq	AA	PA	MEA	TRF
		(%)	(%)	(%)	(%)	g/cm ³	(MPa)
	A1	7,28	0,51	11,06	25,35	2,04	11,21
	A2	18,77	2,91	20,35	40,46	1,58	1,96
	A3	9,67	2,22	9,27	21,35	2,09	20,79
	A4	2,92	-0,48	11,87	26,65	1,98	2,13
	A5	5,00	-0,09	11,31	25,76	2,02	5,09
	A6	8,29	1,17	10,25	23,51	2,06	16,15
	A7	3,50	-0,31	11,09	25,17	2,02	4,20
	A8	4,21	-0,29	10,43	23,78	2,04	3,44
	A9	-	-	-	-	-	-
	A10	15,10	2,60	15,93	32,04	1,69	10,31
	A11	9,16	1,22	11,96	27,26	2,01	9,71
	A12	3,84	-0,68	15,44	32,95	1,81	0,59
	A13	18,89	3,02	20,52	40,68	1,58	1,76

Os resultados mostram uma boa correlação entre cor de queima e as propriedades físico-mecânicas dos materiais, ou seja, matérias-primas com maior teor de óxido de ferro podem resultar em produtos com melhores propriedades mecânicas, menor porosidade e maior densidade aparente. As amostras A1, A3, A6, A10 e A11 se ajustam bem a esta afirmação, isto é, apresentam coloração vermelha intensa, elevados valores de TRF e de MEA. Por outro lado, as amostras A2, A10 e A13 apresentam valores extremamente baixos destas propriedades.

No caso das amostras A4, A7 e A8, identificou-se a baixa plasticidade das matérias-primas como causa dos baixos valores das propriedades físicas e mecânicas obtidas.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste trabalho, pode-se concluir:

- a cor de queima dos materiais cerâmicos é fortemente influenciada pela quantidade de óxido de ferro presente no material;
- a relação entre a cor de queima e a quantidade de óxidos de ferro nem sempre é proporcional, pelo fato do ferro poder entrar em combinação com outros componentes da argila;
- quantidades de Fe_2O_3 superior aos 3 % tira a brancura do material cerâmico, enquanto que valores superior a 10 % conduzem a formação de uma cor vermelha mais viva e intensa;
- as propriedades físico-mecânicas são influenciadas pela cor de queima do material. Entretanto, as propriedades que se exige de um produto acabado depende mais do processo de fabricação do que das quantidades de óxidos corantes presentes nas matérias-primas;
- a identificação das fases e dos minerais presentes são de fundamental importância para analisar a tonalidade dos materiais cerâmicos.

5. AGRADECIMENTOS

A CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro. Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao Laboratório de Materiais da UFRN.

6. REFERÊNCIAS

Barba, A., Beltrán, V., Feliu, C., Garcia, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas, Instituto de Tecnología Cerámica, Espanha, 1997.

Dutra, R.P.S. et al. Estudo da variação da tonalidade de materiais cerâmicos tradicionais. Parte-I: Efeito da temperatura de queima. Anais do 49º Congresso brasileiro de Cerâmica, CD ROM v1, São Pedro, SP, Brasil, 2005.

Dutra, R.P.S. et al.. Estudo da variação da tonalidade de materiais cerâmicos tradicionais. Parte-II: Efeito do teor de umidade da massa. Anais do 49º Congresso brasileiro de Cerâmica, CD ROM v1, São Pedro, SP, Brasil, 2005.

Norma ABNT, NBR-8447, (1985).

Santos, P.S. Ciência e tecnologia de argilas. Vol 1. Edgard Blucher. São Paulo, Brasil, 1989.